ÜBER DIE

EINWIRKUNG

VON

CHLOR AUF TOLUOL UND BESONDERS AUF DIE IM METHYL GECHLORTEN TOLUOLE

SOWIE ÜBER

DAS VERHALTEN DER SALPETERSÄURE ZU BENZYLTRICHLORID U. BENZYLCHLORID,

ÜBER

DICHLORNITROBENZOESÄURE

UND

UBER ZWEI NOCH UNBEKANNTE DERIVATE DES TOLUOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER

GEORG-AUGUST-UNIVERSITÄT

ZU GÖTTINGEN

VON

OTTO WACHSMUTH

AUS

BRAUNSCHWEIG.

OSTERWIECK A./HARZ,

BUCHDRUCKEREI VON A. W. ZICKFELDT.

1874.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. **H. Hübner**, unternommen. Ich ergreife mit Freuden diese Gelegenheit, um Demselben, sowie dem Herrn Geh. Ob.-Med.-Rath **Wöhler** meinen wärmsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, welche sie meiner wissenschaftlichen Ausbildung angedeihen liessen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0067

Über die Einwirkung von Chlor auf Toluol und besonders auf die im Methyl gechlorten Toluole.

Je mehr sich die Wissenschaft ausdehnt und je mehr dadurch die Fülle der aufgezeichneten Thatsachen die Uebersicht über dieselben erschwert, um so mehr müssen dann erstens die Gesetzmässigkeiten, welche die Thatsachen umschlingen, hervorgehoben werden, zweitens aber eben so sehr die Ausnahmen von den Gesetzen überwacht werden, da diese Ausnahmen entweder auf falschen Beobachtungen oder Schlüssen beruhen, also nothwendig beseitigt werden müssen, oder aber die Folge eines unbekannten oder wenig beobachteten Gesetzes sind und daher besondere Beachtung verdienen.

Die vorliegende Arbeit hat sich die Aufgabe gestellt, einige auffällige Ausnahmen zu beseitigen, die wesentlich durch ungenaue, weil schwierige Untersuchungen in die Wissenschaft hineingetragen worden sind.

Der Anfang zu dieser Untersuchung ist von Hübner und Bente[1]) gemacht worden. Meine Untersuchung schliesst sich also an diesen Anfang unmittelbar an.

In der ersten Abhandlung ist gezeigt worden, dass sich die negativen Grundstoffe oder Gruppen bei ihren

1) Berliner Berichte, 1873. 803.

Eintritt in das Toluol und seine Abkömmlinge gleichartig verhalten, und dass die Ausnahmen von dieser Gesetzmässigkeit Irrthümer sind.

Hier soll zunächst gezeigt werden, dass das gleichartig umgewandelte Toluol sich gegen negative Grundstoffe auch gleichartig verhält und die Ausnahmen von dieser Gesetzmässigkeit ebenfalls nicht vorhanden sind.

So verhält sich das $C^6H^5Cl\,Cl\,Cl\,Cl$ durch das negative Chlor ähnlich der durch den negativen Sauerstoff vom Toluol unterschiedenen Benzoësäure: C^6H^5COOH. Freilich werden sich diese nur ähnlichen, nicht gleichen Verbindungen, auch nur ähnlich, nicht gleich verhalten.

Schon Beilstein und Kühlberg[1]), wie auch später Hübner und Bante[2]), haben die Beobachtung gemacht, dass die durch Oxydation von gechlorten Benzylchloriden, speciell von Benzyldichlorid erhaltene Parachlorbenzoësäure anfangs einen sehr niedrigen Schmelzpunkt zeigt; theilweise begann dieselbe schon bei 190° zu schmelzen und konnte nur durch Darstellung eines Salzes, Zersetzung desselben und nochmaliger Umkrystallisation auf den richtigen Schmelzpunkt gebracht werden.

Diese Forscher haben aber noch unentschieden gelassen, ob diese Verunreinigung der Parachlorbenzoësäure nur durch Benzoësäure oder auch vielleicht durch Meta- oder Orthochlorbenzoësäure bewirkt wird.

Die schon oben angeführte Ansicht, dass Benzyltrichlorid sich beim Chloriren der Benzoësäure ähnlich, Benzylchlorid aber dem Toluol ähnlich verhalten müsse, hat Hübner[3]) ausgesprochen. Beim Eintritt des Chlors in das Benzyltrichlorid müsse demnach die Metastelle, die das Chlor zunächst in der Benzoësäure besetzt, auch hier

1) Annalen, Band 146, 329.
2) Bericht d. deutschen chem. Gesellschaft, 1873, 804.
3) Ebendaselbst.

besetzt werden; bei Oxydation dieses Chlorids muss also Metachlorbenzoësäure entstehen, neben Parachlorbenzoësäure, aus dem gechlorten Benzylchlorid aber Orthochlorbenzoësäure neben Parachlorbenzoësäure.

Diesen Fall habe ich nun einer genauen Untersuchung unterzogen und die vollständige Richtigkeit der angeführten Ansicht in Bezug auf Benzyltrichlorid nachgewiesen.

Darstellung von Benzyltrichlorid.

$C^6H^5CCl^3$.

Das angewandte Benzyltrichlorid wurde nach dem Verfahren von Bleistein, Kuhlberg und Neuhof[1]) bereitet, indem in siedendes Toluol die berechnete Menge getrocknetes Chlorgas eingeleitet wurde. Hierbei machte ich die Beobachtung, dass es zweckmässig ist, das Chlor nicht in das Toluol, sondern nur auf dasselbe zu leiten, da es sich ja nur darum handelt, Beide in Gasform mit einander in Berührung zu bringen.

Um dem Chlorgase ferner Gelegenheit zu geben, möglichst lange mit gasförmigem Toluol in Berührung zu bleiben, habe ich nicht direct einen umgekehrten Kühler vorgelegt, sondern erst eine weite Glasröhre eingeschaltet und dann so stark erhitzt, dass auch diese Röhre stets mit gasförmigem Toluol gefüllt war.

Bei dieser Vorrichtung ist es mir gelungen, innerhalb 10 Stunden etwa 90 Gramm Chlor einzuführen während ich es anfangs in demselben Zeitraume nur zu etwa 50 Gramm bringen konnte.

Bei öfter wiederholter Bereitung erhielt ich stets ziemlich rasch ein nach mehrmaliger Destillation bei 213° bis 214° constant siedendes Product.

1) Annalen, 146, 322.

Es ist dies derselbe Siedepunkt, den Beilstein und Kuhlberg angeben, jedoch machte ich, um mich von der Reinheit meines Productes zu überzeugen, noch eine Chlorbestimmung.

Chlorbestimmung.

0,1500 Gramm durch Chlorcalcium gut getrocknetes Oel lieferten nach dem Glühen mit gebranntem Kalk und Fällen der salpetersauren Lösung mit $AgNO^3$: 0,3293 Gramm AgCl, entsprechend 54,26 Proc. Cl.

			Berechnet.		Gefunden.
C^7H^5	=	89	=	45,53 Proc.	—
Cl^3	=	106,5	=	54,47 „	54,26 Proc.
		195,5		100,00	

Ausserdem wurde noch ein Theil Benzyltrichlorid mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali oxydirt aus dem gebildeten Kaliumsalz die Säure durch Salpetersäure frei gemacht und der Schmelzpunkt bestimmt; derselbe lag zwischen 120° und 121°, woraus hervorgeht, dass sich nur Benzoësäure gebildet hatte, und jedenfalls in die Benzolgruppe kein Chlor eingetreten war.

Darstellung der gechlorten Benzyltrichloride.

$C_6H_4ClCCl_3$.

Das sich als rein erwiesene Benzyltrichlorid wurde nach Neuhof's Methode mit etwas Jod versetzt und in das durch Wasser abgekühlte Gemisch so lange getrocknetes Chlorglas eingeleitet, bis die Flüssigkeit ein Atom Chlor aufgenommen hatte, mit Berücksichtigung des fast sämmtlich gelöst bleibenden Salzsäuregases. Das erhaltene Product wurde zur Wegnahme des Jods und der Salzsäure mit Natronlauge und Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach verschiedenen Destillationen lag der Siedepunkt des erhaltenen Products zwischen 235° bis

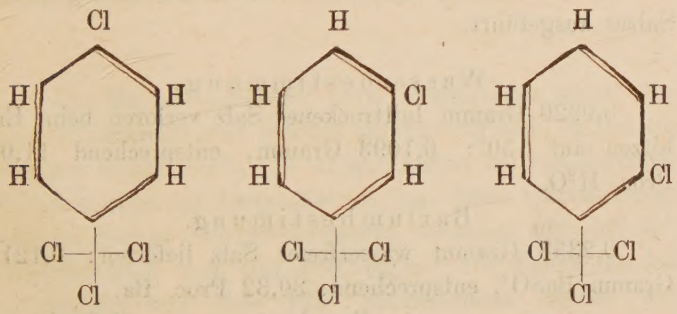
240°, 240° bis 250°; im Kolben blieb ein noch höher siedender Theil zurück. Von dem zwischen 240° bis 250° siedenden Producte wurde zur Prüfung seiner Reinheit eine Chlorbestimmung gemacht.

Chlorbestimmung.

0,1792 Gramm gaben nach dem Glühen mit gebranntem Kalk und Fällen der salpetersauren Lösung mit $AgNO^3$: 0,4455 Gramm AgCl, entspr. 61,49 Proc. Cl.

	Berechnet.		Gefunden.
C^7H^4	= 88 =	38,27 Proc.	—
Cl^4	= 142 =	61,73 „	61,49 Proc.
	230 =	100,00	

Die verhältnissmässig weiten Grenzen des Siedepunktes dieser Flüssigkeit von der Formel $C^6H^4ClCCl^3$ zeigten, dass sie nicht aus einer Verbindung bestand; sie konnte enthalten:



Da sich diese flüchtigen Chloride nicht trennen lassen werden, so wurde die für ein Gemisch gehaltene Flüssigkeit oxydirt, um die entstehenden 2 oder 3 krystallisirten Säuren trennen zu können. Von ihnen konnte dann auf die Ausgangsproducte geschlossen werden.

Etwa 200 Gramm dieses gechlorten Benzyltrichlorids wurden nun mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali oxydirt und zwar in vier verschiedenen Kölbchen.

Die durch Kali von dem enstandenen Chromoxyd getrennte Säure wurde, nachdem das Kalisalz wieder durch Salzsäure zersetzt worden war, mit Wasser ausgewaschen, in drei Theile getheilt, und jeder Theil für sich in einem grossen Kolben gelöst, da kein Kolben gross genug war, um das Ganze zugleich zu lösen.

Die nach dem Erkalten auskrystallisirte Säure zeigte verschiedene Schmelzpunkte; dieselben lagen unter 180°, unter 200° und über 200°. Die Mutterlaugen dieser Säuren wurden weiter eingedampft, die Säuren selbst aber verschiedene Male umkrystallisirt, bis die Schmelzpunkte auf 220° bis 225°, 228° bis 236° und auf 234° bis 236° gestiegen waren.

Aus der bei 228° bis 236° schmelzenden Säure wurde das Bariumsalz dargestellt; dasselbe krystallisirt in büschelförmig vereinigten, kurzen dicken Nadeln.

Es wurde die Wasser- und Bariumbestimmung dieses Salzes ausgeführt.

Wasserbestimmung.

0,9920 Gramm lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 150°: 0,1093 Gramm, entsprechend 11,01 Proc. H^2O.

Bariumbestimung.

0,2358 Gramm wasserfreies Salz lieferten: 0,1217 Gramm $BaSO^4$, entsprechend: 30,32 Proc. Ba.

		Berechnet.		Gefunden.
$(C^6H^4ClCOO)^2Ba$	= 448	= 89,25	Proc.	—
$3H^2O$	= 54	= 10,75	„	11,01 Proc.
	502	100,00		
$(C^6H^4ClCOO)^2$	= 311	= 69,42	Proc.	—
Ba	= 137	= 30,58	„	30,32 Proc.
	448	100,00		

Die über dies Salz vorhandenen Angaben weichen sehr von einander ab, sowohl was Aussehen, als auch was Wassergehalt anlangt.

Nach Bente[1]) krystallisirt dasselbe in weissen, dünnen, wie Asbest glänzenden Blättchen mit $1^1/_2$ aq., nach Fehling[2]) in schönen Prismen und Blättchen mit 4 aq. Von den verschiedenen Baryssalzen, die ich unter Händen gehabt habe, war auch eins, welches in dünnen, weissen Blättchen krystallisirte, allein der Schmelzpunkt der aus diesem Salz abgeschiedenen Säure lag nicht bei 236°, sondern bei 200° bis 216°.

Der Schmelzpunkt der aus dem oben analysirten Salz freigemachten Säure lag bei 235° bis 236°, woraus, da ja ausser dem Schmelzpunkte die Analyse stimmt, hervorgeht, dass reines parachlorbezoësaures Barium vorlag. Zu diesem Schlusse glaube ich um so mehr berechtigt zu sein, da meine Parachlorbenzoësäure beim langsamen Erkalten der wässrigen Lösung in feinen gleichartigen Nadeln, und nicht wie sich sonst wohl angegeben findet, in Blättchen oder Schuppen krystallisirte.

Die Mutterlaugen der oben angeführten zuerst auskrystallisirten Säuren wurden anfangs für sich, später zusammen eingedampft. Es krystallisirten bei verschiedener Concentration der Lauge Säuren aus, deren Schmelzpunkt nach vielfacher Umkrystallisation zwischen 80° bis 90°, 134° bis 140° und über 180° lagen. Die Menge der bei 80° bis 90° und über 180° schmelzenden Säuren war nur gering, die der bei 134° bis 140° schmelzenden Säure aber ziemlich bedeutend. In letzterer Säure vermuthete ich Orthochlorbenzoësäure, verunreinigt mit Benzoësäure. Um diese zu entfernen, kochte ich anhaltend

1) Bericht d. deutschen chem. Gesellschaft, 1873, 804.
2) Neues Handwörterbuch d. Chemie, Band I., 1844.

mit Wasser, in der Annahme, dass nur Benzoësäure mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigen würde. Diese Annahme erwies sich jedoch als falsch, denn der Schmelzpunkt, der sich auf dem Halse des Kolbens beim anhaltenden Kochen absetzenden Säure lag das eine Mal bei 120° bis 122°, das andere Mal bei 234° bis 236°.

Von dieser Reinigungsmethode stand ich daher ab, krystallisirte die Säure noch einige Male um und fand den Schmelzpunkt dann bei 136° bis 139°. Ich trocknete die Säure nun und löste sie in Chloroform, worin ein Theil unlöslich zu sein schien, dampfte das Chloroform ab und nahm die Säure wieder mit Wasser auf. Sie krystallisirte jetzt bei langsamer Abkühlung anfangs in langen, feinen Nadeln, dann aber in nadeligen Flocken. Es wurde nun das Bariumsalz dargestellt, aus dessen Lösung zuerst ein Salz von schlechtem Aussehen, dann aber eins in schönen, farblosen Tafeln krystallisirte. Aus der Mutterlauge krystallisirten nur Warzen.

Das bestaussehende Salz wurde der Analyse unterworfen.

Wasserbestimmung.

0,4270 Gramm lufttrockner Substanz verloren beim Erhitzen auf 150°: 0,0474 Gramm, entsprechend: 11,10 Proc. H^2O.

Bariumbestimmung.

0,3115 Gramm wasserfreies Salz lieferten 0,1608 Gramm $BaSO^4$, entsprechend: 30,33 Ba.

		Berechnet.		Gefunden.
$(C^6H^4ClCOO)^2Ba$	= 448 =	89,25	Proc.	—
$3H_2O$	= 54 =	10,75	„	11,10 Proc.
	502	100,00		
$(C^6H^4CClOO)^2$	= 311 =	69,42	Proc.	—
Ba	= 137 =	30,58	„	30,33 Proc.
	448	100,00		

Dies Salz musste dem Wassergehalt und dem Schmelzpunkt der darin enthaltenen Säure nach „metachlorbenzoësaures Barium“ sein, wie gleich zeigen werde.

Nach Limbrecht und Usler[1]) soll dies Salz freilich in kleinen Nadeln mit 6 aq. krystallisiren, während meine Angaben mit denen von Beilstein übereinstimmen.

Der Schmelzpunkt der aus dem Salz frei gemachten Säure lag nicht bei 137° (Orthochlorbenzoësäure), sondern bei 152°. Da nun der Schmelzpunkt unzweifelhaft auf Metachlorbenzoësäure hinweist und ferner die Säure gleichartige lange Nadeln bildet, also kein Gemisch von Säuren vorlag, ferner der Wassergehalt des Salzes nicht dem der Orthochlorbenzoësäure, wohl aber dem der Metachlorbenzoësäure entspricht, so halte ich die Bildung von Metachlorbenzoësäure bei der Einwirkung von Chlor auf Benzyltrichlorid und nachfolgender Oxydation für bewiesen. Freilich bleibt es wünschenswerth, die Metachlorbenzoësäure auf diesem Wege noch einmal in grösserer Menge darzustellen.

1) Neues Handwörterbuch d. Chemie, Band I., 1043.

Nachdem ich im vorhergehenden Theile meiner Arbeit die Entstehung von Metachlorbenzyltrichlorid aus Benzyltrichlorid nachgewiesen habe, gehe ich jetzt zu einer näheren Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf Benzylchlorid über.

Leider gelang es mir nicht, bei der Oxydation von gechlortem Benzylchlorid neben Parachlorbenzoësäure Ortho- oder Metachlorbenzoësäure nachzuweisen. Allerdings fand ich in der Mutterlauge der Parachlorbenzoësäure eine Säure, die durch ungemeine Löslichkeit in Wasser auf Orthochlorbenzoësäure hinwies, allein es glückte mir nicht, eine zur Bildung eines Salzes hinreichende Menge rein zu erhalten. Es ist demnach wohl anzunehmen, dass, wenn Orthochlorbenzylchlorid entstanden ist, dieses bei der Oxydation wie die meisten Orthoverbindungen vorherrschend verbrennt.

Darstellung von Benzylchlorid.

$C^6H^5CH^2Cl$.

Dasselbe wurde, analog der Darstellung von Benzyltrichlorid, nach dem Verfahren von Neuhof dargestellt, indem in siedendes Toluol die berechnete Menge Chlor

geleitet wird. Ich erhielt nach einigen Destillationen ein constant bei 176° bis 177° siedendes Product, dessen Reinheit durch eine Chlorbestimmung nachgewiesen wurde.

Chlorbestimmung.

0,2689 Gramm durch Chlorcalcium gut getrocknetes Oel gaben, nach den vorhin angegebenen Methoden bestimmt: 0,3055 Gramm AgCl, entspr. 28,28 Proc. Cl.

		Berechnet.		Gefunden.
C^7H^7	= 91	= 71,94 Proc.		—
Cl.	= 35,5	= 28,06 „		28,28 Proc.
	126,5	100,00		

Bei der Oxydation mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali ergab dies Benzylchlorid nur Benzoësäure.

Darstellung der gechlorten Benzylchloride.

$C_6H_4ClCH_2Cl$.

Diese wurden gleichfalls analog dem gechlorten Benzyltrichlorid dargestellt, indem in reines Benzylchlorid, welches mit etwas Jod versetzt war, die berechnete Menge Chlor eingeleitet wurde. Das erhaltene Product wurde ebenfalls mit Natronlauge und Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und dann der Destillation unterworfen. Ich erhielt bald ein bei 213° bis 212° constant siedendes Product, welches auf seinen Chlorgehalt geprüft wurde.

Chlorbestimmung.

0,2450 Gramm wie vorhin getrocknetes und bestimmtes Oel gaben: 0,4392 Gramm AgCl, entsprechend: 44,32 Proc. Cl.

		Berechnet.		Gefunden.
C^7H^6	= 90 =	55,91 Proc.		—
Cl^2	= 71 =	44,09 „		44,32 Proc.
	161	100,00		

Durch Oxydation dieses reinen gechlorten Benzylchlorids, und bei überhaupt gleicher Behandlung desselben wie beim gechlorten Benzyltrichlorid erhielt ich eine Säure, die anfangs bei 205° zu schmelzen begann, deren Schmelzpunkt jedoch nach einigen Umkrystallisationen auf 220° bis 230° gestiegen war. Aus dieser Säure wurde das Bariumsalz dargestellt, welches dem beim gechlorten Benzyltrichlorid dargestellten Salze in jeder Beziehung gleich war.

Es wurde der Analyse unterworfen.

Wasserbestimmung.

0,5871 Gramm lufttrockner Substanz verloren beim Erhitzen auf 150°: 0,0649 Gramm, entsprechend 11,05 Proc. H^2O.

Bariumbestimmung.

0,2138 Gramm wasserfreies Salz lieferten: 0,1103 Gramm $BaSO^4$, entsprechend: 30,30 Proc. Ba.

		Berechnet.		Gefunden.
$(C^6H^4ClCOO)^2Ba$	= 448 =	89,25 Proc.		—
$3H^2O$	= 54 =	10,75 „		11,05 Proc.
	502	100,00		
$(C^6H^4ClCOO)^2$	= 311 =	69,42 Proc.		—
Ba	= 137 =	30,58 „		30,30 Proc.
	448	100,00		

Der Schmelzpunkt der aus dem Salze abgeschiedenen Säure lag bei 236°; in Krystallform und Löslichkeit stimmte dieselbe gleichfalls mit der aus gechlortem Benzyltrichlorid erhaltenen Säure vollständig überein.

Das hier untersuchte Salz ist also parachlorbenzoesaures Barium. Es muss also unter den beobachteten Verhältnissen aus dem Benzylchlorid Parachlorbenzylchlorid entstanden sein, wie bereits Beilstein gefunden hat.

Die Mutterlauge der Säure, welche bei 205° zu schmelzen begann, wurde weiter eingedampft, worauf sich beim Erkalten der Lauge eine Säure ausschied, die bei 80° bis 90° schmolz. Nach verschiedenen Umkrystallisationen war der Schmelzpunkt auf 110° bis 115° gestiegen. Ich stellte von dieser Säure nun das Bariumsalz dar, welches anfangs schlecht, aus der Mutterlauge jedoch in Blättchen krystallisirte. Nachdem das letztere Salz zwei Mal umkrystallisirt war (seine weitere Umkrystallisation erschien mir wegen der geringen Menge des Salzes nicht thunlich) wurde es der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab einen Bariumgehalt von 34,50 Proc., während chlorbenzoesaures Barium 30,58 Proc. und benzoesaures Barium 36,14 Proc. bedingt. Hieraus folgt, dass dies Salz zum grössten Theil benzoesaures Barium war. Die aus dem Salze abgeschiedene Säure zeigte so ziemlich den alten Schmelzpunkt (110° bis 113°) und muss ich es dahin gestellt sein lassen, ob derselbe durch eine Mischung von Para-, Meta- oder Orthochlorbenzoesäure mit Benzoesäure bedingt wurde.

Die etwa vorhandene Orthochlorbenzoesäure suchte ich nachzuweisen, indem ich eine Kalischmelze machte, wodurch bekanntlich Orthochlorbenzoesäure in Salicylsäure übergeführt wird, deren Lösung mit Eisenchlorid versetzt sich violett färbt. Ich erhielt nun allerdings eine schwache Färbung, die jedoch nicht entscheidend sein kann, da eine geringe Menge von Salycilsäure auch aus Metachlorbenzoesäure unter diesen Umständen gebildet wird.

Über das Verhalten der Salpetersäure zu Benzyltrichlorid und Benzylchlorid.

Nachdem im vorhergehenden Theile dieser Arbeit nachgewiesen war, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Benzyltrichlorid bei Gegenwart von Jod und bei nachfolgender Oxydation sich neben Parachlorbenzoesäure auch Metachlorbenzoesäure bildet, wurde nun auch die Einwirkung der Salpetersäure auf oben erwähnte Chloride einer näheren Untersuchung unterzogen.

Hübner und Bente[1]) haben nachgewiesen, dass das Chlor und die Nitrogruppe gleichartig wirken. Demnach nahm ich an, dass eine Nitrirung des Benzyltrichlorids bei nachfolgender Oxydation Paranitrobenzoesäure neben der Metaverbindung ergeben würde. Ueber das Benzylchlorid erlaubte ich mir keine Annahme, da schon die Einwirkung von Chlor zu so wenig fassbaren Resultaten geführt hatte.

Aber auch in Bezug auf Benzyltrichlorid wurde dies Mal meine Annahme getäuscht; ich kann in beiden Fällen nur die Beobachtungen von Beilstein[2]) bestätigen, nach denen sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Benzyltrichlorid nur Metanitrobenzoësäure, auf Benzylchlorid aber fast nur Paranitrobenzoesäure bildet.

1) Bericht d. deutschen chem. Gesellschaft, 1873, 804.
2) Annalen, Band 146, 333.

Das Ergebniss dieser Untersuchungen ist aber unzweifelhaft theilweise auf die grossen Schwierigkeiten zu schieben, die sich der Trennung der isomeren Nitrobenzoesäure entgegenstellen.

Einwirkung der Salpetersäure auf Benzyltrichlorid.

In rauchende Salpetersäure wurde bei einer Abkühlung auf -15^{0} langsam reines Benzyltrichlorid getröpfelt; die Reaction war ziemlich lebhaft, so dass ich beim Zutröpfeln verschiedene Pausen machte. Ich erhielt sofort einen festen Körper neben geringen Spuren eines Oels, das aber auch bald erstarrte. Nach 12 Stunden wurde die Salpetersäure entsprechend mit Wasser verdünnt und der feste Körper abfiltrirt. Da bei dem Versuche, ihn aus Wasser umzukrystallisiren, der Geruch nach Benzoesäure auftrat, so destillirte ich denselben anhaltend mit Wasser, um ihn auf diese Weise von Benzoesäure zu reinigen; es ging nur Benzoesäure über. Ich erhielt auf diese Weise eine Nitrosäure (der Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen), deren Schmelzpunkt anfangs zwischen 128^{0} und 132^{0} lag, nach einigen Umkrystallisationen jedoch auf 139^{0} bis 140^{0} stieg und nun constant blieb.

Es wurde das Bariumsalz dargestellt; dasselbe krystallisirte in schönen, farblosen Tafeln. Es wurde Barium- und Wassergehalt bestimmt.

Wasserbestimmung.

0,3430 Gramm lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 130^{0}: 0,0440 Gramm, entsprechend: 12,76 Proc. $H^{2}O$.

Bariumbestimmung.

0,2850 Gramm wasserfreies Salz lieferten: 0,1395 Gramm $BaSO^{4}$, entsprechend: 28,74 Proc. Ba.

	Berechnet.		Gefunden.
$(C^6H^4NO^2COO)^2Ba$ = 469	= 86,70 Proc.		—
$4H^2O$ = 72	= 13,30 „		12,76 Proc.
541	100,00		
$(C^6H^4NO^2COO)^2$ = 332	= 70,79 Proc.		—
Ba = 137	= 29,21 „		28,74 Proc.
469	100,00		

Die aus dem Salze abgeschiedene Säure krystallisirte in farblosen Blättchen und schmolz bei 140°.

Das Bariumsalz der Orthonitrobenzoesäure krystallisirt mit 3 aq.[1]), das Bariumsalz der Paranitrobenzoesäure mit 5 aq.[2]).

Nach Beilstein[3]) krystallisirt das metanitrobenzoesaure Barium mit 4 aq.

Da nun der Krystallwassergehalt meines Salzes auf metanitrobenzoesaures Barium hinweist, Paranitrobenzoesäure ausserdem bei 240° schmilzt und Orthonitrobenzoesäure sich nicht sublimiren lässt, was meine bei 140° schmelzende Säure that, so glaube ich die Bildung von Metanitrobenzoesäure hinreichend bestätigt zu haben.

Einwirkung der Salpetersäure auf Benzylchlorid.

In rauchende Salpetersäure wurde unter Abkühlung auf —10° reines Benzylchlorid getröpfelt; es entstand ein fester Körper neben einer ziemlich bedeutenden Menge Oel, das jedoch beim längeren Stehen zum grössten Theil erstarrte. Die geringe Menge des zurückbleibenden Oels wurde durch Filtration von dem festen Körper getrennt und dieser nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt so in Uebereinstimmung mit Beilstein[4]) eine in schönen Nadeln krystallisi-

1), 2) u. 3). Neues Handwörterbuch d. Chemie von Fehling, Band I., 1047, 1048 u. 1049.

4) Annalen, Band 142.

rende Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 73° bis 74° lag und welche oxydirt Paranitrobenzoesäure (Schmelzpunkt 239° bis 240°) lieferte.

Das selbst bei einer Kälte von −15° noch nicht fest werdende Oel wurde nun ebenfalls mit Chromsäure oxydirt und lieferte neben viel Benzoesäure eine Nitrosäure, die bei der Destillation mit den Wasserdämpfen überging, was Para- und Metanitrobenzoesäure ja nicht thun sollen.

Durch Umkrystallisiren wurde sie von der grössten Menge der Benzoesäure getrennt, indem diese in Wasser schwer löslicher ist. Dann wurde das Natriumsalz dieser Nitrosäure dargestellt, welches in Wasser unendlich leicht löslich ist und daraus in schwach gelblich gefärbten Blättchen krystallisirt, die sich unter dem Microscope jedoch als farblose Tafeln erweisen.

Da die Menge des erhaltenen Salzes zu gering war, um es durch Umkrystallisation noch weiter zu reinigen, so wurde dasselbe so wie es war analysirt. Die Analyse ergab 8,24 Proc. Na, während nitrobenzoesaures Natrium 12,16 Proc. bedingt. Dies nicht scharfe Ergebniss ist mehr der geringen Menge der angewandten Substanz (0,0899 Gramm) als der Beimengung von Benzoesäure zuzuschreiben, da der Schmelzpunkt der aus dem Salze abgeschiedenen Säure mehr auf Nitrobenzoesäure (er lag bei 135° bis 140°) hinweist.

Ein Versuch durch Sublimation der Substanz einen constanten Schmelzpunkt zu erhalten, schlug fehl, da die Säure sich hierbei theilweise zersetzte.

Ich würde aber auch für den Fall, dass Analyse und Schmelzpunkt auf Nitrobenzoesäure hingewiesen hätten, immer noch unentschieden lassen müssen, ob Meta- oder Orthonitrobenzoesäure vorhanden war, da die erhaltene Menge überhaupt zu gering war, um die Säure näher zu charakterisiren.

Ueber Dichlornitrobenzoësäure.

$C^6H^2Cl^2NO^2COOH$.

F. Beilstein und A. Kuhlberg[1]) wollen durch Behandlung der Dichlorbenzoesäure (erhalten durch Oxydation von Dichlortoluol und Dichlorbenzyltrichlorid, Schmelzpunkt 201° bis 202°) mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure eine Monochlornitrobenzoesäure erhalten haben, deren Barytsalz mit der von Hübner aus Chlorbenzoesäure dargestellten Modification übereinstimmen soll.

Es war wohl anzunehmen, dass diese Beobachtung auf einem Irrthume beruhte, und habe ich daher, um die Einwirkung der Salpetersäure so wie auch die eines Gemisches von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure auf Dichlorbenzoesäure festzustellen, diese Säure auf beide Arten nitrirt und in beiden Fällen eine Dichlornitrobenzoesäure erhalten.

Die angewandte Dichlorbenzoesäure wurde durch Oxydation des Dichlorbenzyltrichlorids (Schmelzpunkt 270° bis 275°) und des Dichlortoluols (Schmelzpunkt 195° bis 199°) dargestellt. Um mich von der Reinheit der erhaltenen Säuren, die bei 202° bis 204° und bei 203° bis 205° schmolzen, zu überzeugen, stellte ich das Bariumsalz dar; dasselbe krystallisirte in kurzen, dicken Nadeln mit $4H^2O$.

1) Jahresbericht, 1869, 556.

Dichlorbenzoesaures Barium.

$(C^6H^3Cl^2COO)^2Ba + 4$ aq.

Wasserbestimmung.

0,1485 Gramm lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 140°: 0,0531 Gramm, entsprechend: 12,68 Proc. H^2O.

Bariumbestimmung.

0,3525 Gramm wasserfreies Salz lieferten: 0,1596 Gramm $BaSO^4$, entsprechend: 26,59 Proc. Ba.

		Berechnet.		Gefunden.
$(C^6H^3Cl^2COO)^2Ba$	= 517 =	87,78 Proc.		—
$4H^2O$	= 72 =	12,22 „		12,68 Proc.
	589	100,00		

$(C^6H^3Cl^2COO)^2$	= 380 =	73,51 Proc.	—
Ba	= 137 =	26,47 „	26,59 Proc.
	517	100,00	

Die aus dem Salz abgeschiedene Säure krysallisirte in langen, feinen Nadeln und schmolz bei 201° bis 202°.

Nachdem so die Reinheit der Dichlorbenzoesäure nachgewiesen war, wurde diese vollständig getrocknet und dann in kleinen Portionen nach und nach in rauchende Salpetersäure eingetragen. Die Lösung wurde dann noch 2 Stunden schwach erwärmt, 12 Stunden lang stehen gelassen und nach dieser Zeit in viel kaltes Wasser gegossen. Es schied sich hierbei ein weisses Pulver ab, welches abfiltrirt und in viel siedendem Wasser gelöst wurde, aus welcher Lösung es beim Erkalten derselben in kurzen, feinen, farblosen Nadeln krystallisirte, deren Schmelzpunkt zwischen 174° und 176° lag.

Durch Kochen mit kohlensaurem Barium wurde nun das Bariumsalz dargestellt, welches in kurzen, büschel-

förmig vereinigten Nadeln krystallisirte; in heissem Wasser ist es leicht, in kaltem schwerer löslich, auch in Alkohol ist es ziemlich leicht löslich.

Dichlornitrobenzoesaures Barium.

$(C^6H^2Cl^2NO^2COO)^2Ba + 2$ aq.

Wasserbestimmung.

0,1926 Gramm lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 130°: 0,0111 Gramm, entsprechend: 5,76 Proc. H^2O.

Bariumbestimmung.

0,1820 Gramm wasserfreies Salz lieferten: 0,0703 Gramm $BaSO^4$, entsprechend: 22,69 Proc. Ba.

	Berechnet.		Gefunden.
$(C^6H^2Cl^2NO^2COO)^2Ba$	= 607	= 94,41 Proc.	—
$2H^2O$	= 36	= 5,59 „	5,76 Proc.
	643	100,00	

$(C^6H^2Cl^2NO^2COO)^2$	= 470	= 77,43 Proc.	—
Ba	= 137	= 22,57 „	22,69 Proc.
	607	100,00	

Dichlornitrobenzoesaures Strontium.

$(C^6H^2Cl^2NO^2COO)^2Sr + 4$ aq.

Dieses Salz wurde dargestellt durch Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Strontium; es krystallisirte wie das Bariumsalz in kurzen Nadeln, die aber gelblich gefärbt waren, sich unter dem Microscope jedoch als farblose Tafeln erwiesen. Die Löslichkeit ist ganz gleich der des Bariumsalzes.

Wasserbestimmung.

0,5567 Gramm lufttrocknes Salz verloren beim Erhitzen auf 130°: 0,0660 Gramm, entsprechend: 11,87 Proc. H^2O.

Strontiumbestimmung.

0,1980 Gramm wasserfreies Salz lieferten: 0,0638 Gramm $Sr.SO^4$, entsprechend: 15,20 Proc. Sr.

	Berechnet.		Gefunden.
$(C^6H^2Cl^2NO^2COO)^2Sr$	= 557,5	= 88,57 Proc.	—
$4H^2O$	= 72	= 11,43 „	11,87 Proc.
	629,5	100,00	

$(C^6H^3Cl^2NO^2COO)^2$	= 470	= 84,31 Proc.	—
Sr	= 87,5	= 15,69 „	15,20 Proc.
	557,5	100,00	

Die aus den beiden Salzen abgeschiedene Säure stimmte in Krystallform und Schmelzpunkt mit der ursprünglichen Säure überein.

War bisher nur aus den Analysen der Salze auf Dichlornitrobenzoesäure geschlossen worden, so wurde jetzt nun auch der Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt, und dazu ein anderer Theil des wasserfreien Strontiumsalzes benutzt.

Elementaranalyse.

0,1905 Gramm wasserfreies Salz gaben mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt: 0,2134 Gramm CO^2, entsprechend: 30,55 Proc. C und 0,0284 Gramm H^2O, entsprechend: 1,62 Proc. H.

	Berechnet.		Gefunden.
$(C^7)^2$	= 168	= 30,13 Proc.	30,55 Proc.
$(H^2)^2$	= 4	= 0,71 „	1,62 „
$(Cl^2NO^2O^2)^2Sr$	= 385,5	= 69,16 „	— „
	557,5	100,00	

Das Bleisalz der Dichlornitrobenzoesäure wurde durch Fällen einer Lösung des Ammonsalzes mit essigsaurem Blei als ein gelbes Pulver erhalten, das jedoch sich unter dem Microscope als krystallinisch erwies.

Der Stickstoff dieser Säure wurde zwar nur qualitativ nachgewiesen, jedoch glaube ich auf Grund obiger Analysen annehmen zu können, dass meine Säure wirklich Dichlornitrobenzoesäure war.

Schliesslich wurde noch Dichlorbenzoesäure nitrirt, ndem statt rauchender Salpetersäure ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure angewandt wurde; ich erhielt gleichfalls eine Nitrosäure, die bei 174° bis 176° schmolz und in Krystallform genau mit der oben beschriebenen Säure übereinstimmte.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass die ungewöhnliche Erscheinung der Ueberführung der Dichlorbenzoesäure durch Nitrirung in eine Monochlornitrobenzoesäure nicht begründet ist.

Über ein noch unbekanntes Derivat des Toluols.

Bei der Einwirkung von überschüssigem, getrocknetem Chlor auf siedendes Toluol erhielt ich zu wiederholten Malen einen Körper, der beim Erkalten aus den im Destillirkolben zurückgebliebenen, höher als Benzylchlorid siedenden Producten, in compacten Krystallen sich ausschied.

Diese anfangs gelblich gefärbten Krystalle wurden nach der Umkrystallisation aus Benzol völlig farblos. Sie schmelzen bei 160° bis 161° und sind leicht löslich in heissem Benzol und Toluol, wenig löslich in heissem Alkohol und unlöslich in Wasser.

Sie wurden durch Stehen über Schwefelsäure von anhaftendem Benzol gereinigt und dann analysirt.

Elementaranalysen.

I. 0,1571 Gramm Substanz gaben: 0,2986 Gramm CO^2, entsprechend: 51,81 Proc. C und 0,0519 Gramm H^2O, entsprechend: 3,62 Proc. H.

II. 0,1955 Gramm Substanz gaben: 0,3690 Gramm CO^2, entsprechend: 51,45 Proc. C und 0,0575 Gramm H^2O, entsprechend: 3,27 Proc. H.

III. 0,2282 Gramm gaben: 0,4281 Gramm CO^2, entsprechend: 51,13 Proc. C und 0,0666 Gramm H^2O, entsprechend: 3,24 Proc. H.

Chlorbestimmungen.

I. 0,2640 Gramm Substanz gaben: 0,4936 Gramm AgCl, entsprechend: 45,02 Proc. Cl.

II. 0,2402 Gramm gaben: 0,4383 Gramm AgCl, entsprechend: 45,12 Proc. Cl.

III. 0,2693 Gramm gaben: 0,4961 Gramm AgCl, entsprechend: 45,56 Proc. Cl.

Für $C^{10}H^7Cl^3$ Berechnet.

C	= 51,37 Proc.
H	= 3 „
Cl	= 45,63 „
	100,00

Gefunden.

	I.	II.	III.
C	51,81 Proc.	= 51,45 Proc.	= 51,13 Proc.
H	3,62 „	= 3,27 „	= 3,24 „
Cl	45,02 „	= 45,12 „	= 45,56 „

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C^{10}H^7Cl^3$, jedoch muss später festgestellt werden, ob wirklich der merkwürdige Fall vorliegt, dass sich ein Trichlornaphtalin aus dem Toluol gebildet hat, etwa nach folgender Gleichung.

$$\begin{matrix} C^6H^3Cl^2CCl^3 \\ C^6H^4Cl\ CCl^3 \end{matrix} + 5Cl^2 = 4CCl^4 + C^{10}H^7Cl_3$$

Wahrscheinlich ist vielleicht eine Formel:

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4Cl - CCl \\ C^6H^4Cl - CCl \\ C^6H^4Cl - CCl \end{matrix}\right|$$

deren Chlorgehalt und Kohlenstoffgehalt aber weniger gut mit dem gefundenen Chlorgehalt der Verbindung übereinstimmt.

Um mir Klarheit über die Constitution dieses Körpers zu verschaffen, behandelte ich denselben 10 Wochen lang mit Natriumamalgam, indem ich ihn soweit es anging in Alkohol löste und denselben auf einer Temperatur von etwa 50° erhielt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Alkohol abdestillirt, wobei eine harzige Masse zurückblieb,

ide mit einem Gemisch von Aether und Alkohol ausgezogen wurde. Beim Verdunsten dieser Lösungsmittel setzten sich schöne lange Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 63° bis 64° lag. Dieselben sind im Aether sehr leicht löslich, desgleichen in heissem Alkohol, aus dem sie durch Wasserzusatz als weisses Pulver gefällt werden. Diese schönen langen Nadeln hatten jedoch nicht gleich den angegebenen constanten Schmelzpunkt, sondern erst nachdem sie durch Umkrystallisation von einer in Alkohol viel schwerer löslichen, in Tafeln krystallisirenden Verbindung getrennt waren, welche eine höher gechlorte Verbindung als die leicht lösliche zu sein scheint. Ich glaubte anfangs in den schönen langen Nadeln einen reinen Kohlenwasserstoff unter Händen zu haben, überzeugte mich jedoch bald, dass der Körper noch chlorhaltig war. Ich machte daher 2 Chlorbestimmungen, die 24,63 Proc. und 24,83 Proc. Chlor ergaben. Die Bestimmung des Kohlenstoffes wollte mir nun aber durchaus nicht glücken, indem selbst bei den langsamsten, vorsichtigsten Erhitzen die Substanz jedes Mal plötzlich, wie es schien unzersetzt, in das Chlorcalciumrohr überging.

Bessere Resultate suchte ich zu erlangen, indem ich eine abgewogene Menge in einem Glasröhrchen nitrirte, die Salpetersäure und das gebildete Wasser durch Stehen über Schwefelsäure entfernte und nun zur Analyse schritt. Jedoch auch unter diesen Umständen entstand ein grosser Ausfall an C, indem ich nur 61,94 Proc. erhielt, und doch zeigen die Analysen der Verbindung, von der ausgegangen worden ist, dass in derselben nur C, H und Cl sein kann.

Aus Mangel an Zeit muss ich von der weiteren Erforschung dieser Körper vorläufig abstehen und muss es andern Versuchen vorbehalten bleiben, alles Chlor aus der Verbindung zu entfernen und das Atomgewicht des dann entstehenden Kohlenwasserstoffes zu bestimmen.

Ueber ein zweites noch unbekanntes Derivat des Toluols.

Gelegentlich der Darstellung von Benzyltrichlorid wurde der Versuch gemacht, ob nicht, da ja der Wasserstoff der CH^3-Gruppe bereits durch Chlor vertreten war, auch ohne Jod, vielleicht unter Einwirkung des Sonnenlichtes, Chlor in den Kern eingeführt werden könnte.

Zu diesem Zwecke wurden in eine grosse Flasche, etwa fünf Liter fassend, 100 Gramm Benzyltrichlorid gethan und die Flasche mit getrocknetem Chlor gefüllt. Dieselbe wurde dann mit einem Korkstöpsel verschlossen und dem Sonnenlichte ausgesetzt. Die grüne Farbe des freien Chlors war nach einigen Stunden verschwunden, und wurde nun die Flasche auf's Neue mit getrocknetem Chlor gefüllt, welches Verfahren wiederholt wurde, so oft das Chlor absorbirt war.

Nach Verlauf einiger Tage zeigten sich Krystalle in der Flasche; zugleich bemerkte ich aber auch, dass der Kork vom Chlor zerfressen war. Bei der nun angestellten Untersuchung ergaben sich die Krystalle als Benzoesäure; das Chlor hatte demnach, da die Feuchtigkeit der Luft durch den zerfressenen Kork Zutritt hatte, oxydirend gewirkt.

Es wurde nun eine mittelst eines eingeschliffenen Glasstöpsels verschliessbare Flasche genommen, Benzyl-

trichlorid hineingethan und überhaupt dasselbe Verfahren wiederholt.

Als nach acht Tagen sich noch keine Krystalle in der Flasche zeigten, wurde der Inhalt der Destillation unterworfen. Zuerst ging Salzsäuregas fort, dann Benzyltrichlorid (Siedepunkt 210° bis 220°) und schliesslich noch eine geringe Menge gechlortes Benzyltrichlorid (Siedepunkt 240° bis 250°). Um nun grössere Mengen von letzterem Producte zu gewinnen, wurde dasselbe Verfahren nochmals wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass 12 Tage lang abwechselnd Chlorgas eingeleitet wurde, nach welcher Zeit sich abermals Krystalle in der Flasche zeigten, die diesmal aber compakt waren und keine Aehnlichkeit mit den früher erhaltenen hatten. Es wurde nun noch während einiger Tage mehrmals Chlorgas eingeleitet und dann die Krystalle herausgenommen und in Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirten sie in federförmigen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt zwischen 154° und 155° lag. Nachdem der Körper noch verschiedene Male umkrystallisirt war, und aus der Beständigkeit des obigen Schmelzpunktes die Reinheit der Verbindung gefolgert werden konnte, wurde zur Analyse geschritten.

Elementaranalysen.

I. 0,1510 Gramm lufttrockner Substanz gaben, mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt: 0,1238 Gramm CO^2, entsprechend: 22,31 Proc. C und 0,0300 Gramm H^2O, entsprechend: 2,18 Proc. H.

II. 0,2651 Gramm Substanz, wie oben getrocknet und verbrannt, gaben: 0,2170 Gramm CO^2, entsprechend: 22,19 Proc. C und 0,0500 Gramm H^2O, entsprechend: 2,18 Proc. H.

Chlorbestimmungen.

I. 0,1585 Gramm lufttrockner Substanz gaben nach dem Glühen mit gebranntem Kalk und Fällen der sal-

petersauren Lösung mit $AgNO^3$ = 0,4899 Gramm AgCl, entsprechend: 76,40 Proc. Cl.

II. 0,1734 Gramm Substanz, wie oben getrocknet, gaben unter gleicher Behandlung: 0,5378 Gramm AgCl, entsprechend: 76,70 Proc. Cl.

Anfangs glaubte ich das achtfach gechlorte Toluol unter Händen zu haben, welches 23,09 Proc. C. und 77,7 Proc. Cl bedingt, allein dagegen sprach, dass mein Körper Wasserstoff enthielt, und ich auch nicht annehmen konnte, zu wenig Chlor gefunden zu haben, da der angewandte Aetzkalk etwas chlorhaltig war.

Ich sah mich demnach genöthigt, meinem Körper die Formel $C^6H^5Cl^7$ zu geben.

Um jedoch sicher zu gehen, machte ich noch zwei Verbrennungen und eine Chlorbestimmung.

Elementaranalysen.

III. 0,1619 Gramm trockner Substanz, wie I. und II. verbrannt, gaben: 0,1327 Gramm CO^2, entsprechend: 22,35 Proc. C und 0,0277 Gramm H^2O, entsprechend: 1,81 Proc. H.

IV. 0,1475 Gramm Substanz, getrocknet und behandelt wie vorhin, lieferten: 0,1220 Gramm CO^2, entsprechend: 22,52 Proc. C und 0,0247 Proc. H^2O, entsprechend: 1,83 Proc. H.

Chlorbestimmung.

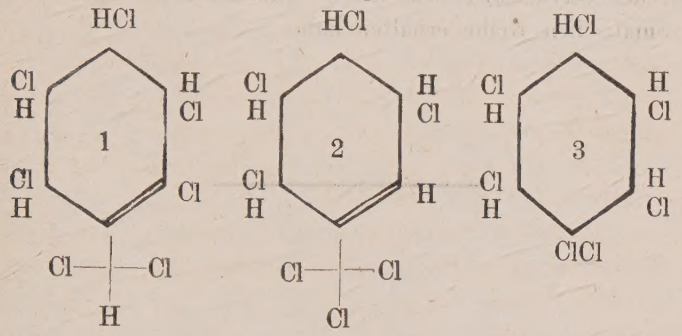
III. 0,2140 Gramm gut getrockneter Substanz gaben wie oben behandelt: 0,6585 Gramm AgCl, entsprechend: 76,12 Proc. Cl.

Der zu dieser Analyse angewandte Aetzkalk war vollständig chlorfrei.

	Berechnet.	
C^6 =	72 =	22,12 Proc.
H^5 =	5 =	1,54 „
Cl^7 =	248,5 =	76,34 „
	325,5	100,00

	Gefunden.			
	I.	II.	III.	IV.
C^6	22,31 Proc.	22,29 Proc.	22,25 Proc.	22,52 Proc.
H^5	2,18 „	2,07 „	1,81 „	1,83 „
Cl^7	76,40 „	76,70 „	76,12 „	— „

Der Formel $C^6H^5Cl^7$ entsprechen die drei Bilder:



No. 1 liess ich von vornherein fallen, da Chlor, in der Siedhitze auf Toluol einwirkend, jedenfalls erst den Wasserstoff der CH^3-Gruppe vertritt, bevor es auf das Toluol einwirkt, und ich habe in der Siedhitze bereitetes Benzyltrichlorid verwandt.

No. 2 musste ich gleichfalls verwerfen, da der Körper bei der Oxydation mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali keine Säure der aromatischen Reihe lieferte; eine bestimmte Säure der Fettreihe liess sich übrigens auch nicht nachweisen. Hierdurch wurde zugleich No. 1 widerlegt, welches bei der Oxydation ja auch eine Säure der aromatischen Reihe hätte liefern müssen.

Ich glaube daher annehmen zu müssen, dass No. 3 das richtige Bild der Verbindung darstellt, und dass die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen ist:

$$C^6H^5CCl^3 + 4Cl^2 = CCl^4 + C^6H^5Cl^7.$$

Das Chlor hätte demnach die Gruppe CCl^3 als CCl^4 herausgerissen und unter Aufsprengung der doppelten Bindungen sich angelagert.

Es ist möglich, dass diesen Körper bereits O. Pieper[1]) unter Händen gehabt hat. Derselbe erhielt durch Einwirkung von überschüssigem Cl auf $C^6H^5CH^3$ einen bei 150° schmelzenden Körper, dem er die Formel $C^7H^6Cl^8$ gab, welche ich jedoch, falls wirklich dieser Körper mit dem meinigen identisch ist, für falsch halten muss, da ich bei der Oxydation, wie schon bemerkt, keine Säure der aromatischen Reihe erhalten habe.

---

1) Berechnet für $C^7H^6Cl^8$. Gefunden (Pieper).

C	= 22,6 Proc.	= 23,1 Proc.
H	= 1,7 „	= 1,9 „
Cl	= 75,7 „	= 75,8 „